05601130 \*\*Image available\*\*
MANUFACTURE OF METAL CARRIER

PUB. NO.: 09-215930 [JP 9215930 A] PUBLISHED: August 19, 1997 (19970819)

INVENTOR(s): KAJI KOZO FUJIWARA YASUAKI

APPLICANT(s): TOYOTA MOTOR CORP [000320] (A Japanese Company or

Corporation), JP (Japan)

CATALER KOGYO KK [420192] (A Japanese Company or Corporation)

, JP (Japan)

APPL. NO.: 08-024006 [JP 9624006] FILED: February 09, 1996 (19960209)

INTL CLASS: [6] B01J-035/04; B01J-035/04; B21D-047/00; F01N-003/28

JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 12.5 (METALS -- Working)

; 21.2 (ENGINES & TURBINES, PRIME MOVERS -- Internal Combustion); 32.1 (POLLUTION CONTROL -- Exhaust Disposal)

## **ABSTRACT**

PROBLEM TO BE SOLVED: To secure sufficient diffusion bonding strength by a method in which a plate, the outer and inner parts of an outside cylinder are installed to cover the one end surface of a joining body connectably in a thing in which a flat plate and a corrugated plate are diffusion-bonding by heat treatment in vacuum with the one end surface of the joining body covered with a plate.

SOLUTION: A flat plate and a corrugated plate are overlapped and wound up into a roll to form a honeycomb-body 1. The honeycomb 1 is inserted into an outside cylinder 2 to constitute a joining body 12, one end surface of the body 12 is erected while being contacted with the surface of a base 3, and a plate 4 having a through hole 40 is mounted on the other end surface of the cylinder 2. In this state, the whole including the base 3 is put into a furnace, which is made vacuum by exhausting. After that, a metal carrier is manufactured through diffusion bonding by heat treatment. In this process, during exhausting the furnace, air in the honeycomb 1 is exhausted from the through hole 40 so that the inside of the honeycomb 1 can be heat-treated at the degree of vacuum similar to the inside of the furnace, improving bonding strength.

F. J. W. J. 1912

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-215930

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号 庁内整理番号	FI 技術表示箇所	歽
B01J 35/0	3 0 1	B 0 1 J 35/04 3 0 1 M	
		301D	
	ZAB	ZAB	
B 2 1 D 47/0	00	B 2 1 D 47/00 C	
F01N 3/2	28 3 1 1	F 0 1 N 3/28 3 1 1 D	
		審査請求 未請求 請求項の数2 〇L (全 6 頁	C
(21)出願番号	特廟平8-24006	(71) 出願人 000003207	
(22)出願日	平成8年(1996)2月9日	トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地	
		(71)出願人 000104607	
		キャタラー工業株式会社	
		静岡県小笠郡大東町千浜7800番地	
	DE	(72)発明者 梶 剛三	
	OIFE CON	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自勇	助
	anne s	車株式会社内	-

(72)発明者 藤原 靖晃

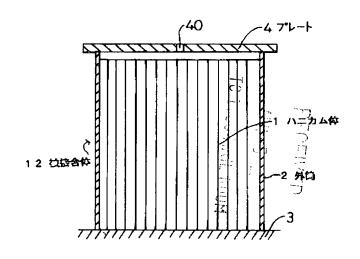
(74)代理人 弁理士 大川 宏

## (54) 【発明の名称】 メタル担体の製造方法

## (57)【要約】

【課題】工数の増大なく十分な拡散接合強度を確保する。

【解決手段】ハニカム体1の内部と外筒2の外部とを連通可能に、プレート4が被接合体12の一端面を覆った状態で熱処理する。熱処理前の真空排気時に貫通孔40からハニカム体1内の空気が排気されるので、熱処理時に金属酸化物の生成がなく拡散接合が促進される。



静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属製平板と金属製波板とが交互に巻回 又は積層されてなるハニカム体と、該ハニカム体を収納 保持する外筒と、よりなる被接合体の少なくとも一端面 をプレートで覆った状態で真空中で熱処理することによ り少なくとも該平板と該波板を拡散接合するメタル担体 の製造方法において、

該プレートは該外筒の内部と外部とを連通可能に該被接 合体の一端面を覆っていることを特徴とするメタル担体 の製造方法。

【請求項2】 金属製平板と金属製波板とが交互に巻回 又は積層されてなるハニカム体と、該ハニカム体を収納 保持する外筒と、よりなる被接合体の少なくとも一端面 をプレートで覆った状態で真空中で熱処理することによ り少なくとも該平板と該波板を拡散接合するメタル担体 の製造方法において、

該熱処理時の初期には該外筒の内部と外部との連通を許容し、その後該被接合体の少なくとも一端面を該プレートで覆って該ハニカム体の内部と該外筒の外部とを非連通として熱処理することを特徴とするメタル担体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などに用いられる排ガス浄化用触媒の基体として利用されるメタル担体の製造方法に関する。本発明の製造方法によれば、少なくともハニカム体の平板と波板の拡散接合強度を向上させることができる。

#### [0002]

【従来の技術】自動車用排ガス浄化用触媒の担体としては、従来の無機質モノリス担体に代わって、近年では熱伝導特性に優れたメタル担体が多く用いられている。このメタル担体は、金属製のハニカム体とそれを収納保持する金属製外筒とから構成され、そのハニカムセルの表面に白金などの触媒金属を担持したアルミナなどの担持層を形成することで排ガス浄化用触媒として利用されている。

【0003】このメタル担体を製造するには、箔状の平板と、その平板から形成された波板とを重ねた状態でロール状に巻回してハニカム体を形成する。また、平板と波板とを交互に積層してハニカム体を形成する方法もある。そして得られたハニカム体を外筒に収納し、平板と波板及びハニカム体と外筒を接合することで、一体的なメタル担体が製造される。

【0004】また平板と波板の接合及びハニカム体と外筒の接合には、ろう付け法あるいは拡散接合法が知られているが、製造工数が少なく低コストの拡散接合法を用いるのが好ましいとされている。この拡散接合法は、外筒に収納されたハニカム体よりなる被接合体を真空炉内に入れ、排気して真空にした状態で高温で熱処理するこ

とにより行われる。ところが熱処理時の熱によりハニカム体からAIやCrなどの金属成分が蒸発して炉内に移動し、金属成分の不足により耐酸化性などハニカム体本来の性能が低下する場合があった。また蒸発した金属が炉壁に付着するため、真空炉の維持管理工数が多大となり、これを防止するために真空炉の排気能力を増大させれば真空ポンプが大型化して設備コストが増大するという不具合がある。

【0005】そこで例えば特開平5-168945号公報に開示されているように、被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆った状態で熱処理する方法が提案されている。このようにすれば、ハニカム体から蒸発する金属が外部へ逃げるのが確実に阻止され、接合後には蒸発した金属が再びハニカム体に付着するので、組成変動によるハニカム体の性能低下を防止することができ、かつ炉壁への金属の付着も防止される。

#### [0006]

20

【発明が解決しようとする課題】ところが被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆った状態で熱処理して拡散接合する方法では、排気して真空にする際にハニカム体内部の排気が不十分となり、残存する空気により熱処理時にハニカム体表面に金属酸化物が形成される。拡散接合は平板と波板、あるいはハニカム体と外筒の接触部分における金属の相互拡散により行われるものであるから、金属酸化物が介在すると金属の相互拡散が妨げられ、拡散接合強度が低下して十分な拡散接合品質が確保できないという問題があった。

【0007】また熱処理前のハニカム体表面にはある程度の金属酸化物が生成していることが避けられないが、 30 プレートで密閉状態とされているためにその金属酸化物がそのまま残り、上記と同様に拡散接合時の障害となる。したがって熱処理直前に酸洗浄などの清浄化工程を行って金属酸化物を除去することも行われているが、工数が増大するとともに清浄化工程後直ちに拡散接合する必要があり工程上の制約が大きくなるという問題がある。

【0008】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆った状態で熱処理して拡散接合する方法において、工数の増大なく十分な拡散接合強度を確保することを目的とする。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載のメタル担体の製造方法の特徴は、金属製平板と金属製波板とが交互に巻回又は積層されてなるハニカム体と、ハニカム体を収納保持する外筒と、よりなる被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆った状態で真空中で熱処理することにより少なくとも平板と波板を拡散接合するメタル担体の製造方法において、プレート50 は外筒の内部と外部とを連通可能に被接合体の一端面を

20

覆っていることにある。

【0010】また請求項2に記載のメタル担体の製造方法の特徴は、金属製平板と金属製波板とが交互に巻回又は積層されてなるハニカム体と、ハニカム体を収納保持する外筒と、よりなる被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆った状態で真空中で熱処理することにより少なくとも平板と波板を拡散接合するメタル担体の製造方法において、熱処理時の初期には外筒の内部と外部との連通を許容し、その後被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆ってハニカム体の内部と外筒の外部とを非連通として熱処理することにある。

### [0011]

【発明の実施の形態】請求項1に記載のメタル担体の製造方法では、プレートが外筒の内部と外部とを連通可能に被接合体の一端面を覆って用いられる。したがって熱処理前の真空排気時には、外筒内部の空気を外筒の外部へ排出することができるので、熱処理時に金属酸化物が生成することがない。一方、熱処理時の熱によりハニカム体からは金属が蒸発するが、ハニカム体表面に不可避に形成されていた金属酸化物被膜が金属の蒸発の応力により破壊・剥離される。これにより金属酸化物の悪影響を回避して拡散接合できるので、接合強度が格段に向上する。

【0012】また被接合体の一端面はプレートで覆われているため、蒸発した金属はその大部分が外筒内部に残留するため、ハニカム体から蒸発する金属が大幅に抑制される。さらに、ハニカム体内部に残留した金属蒸気の一部は熱処理後に再びハニカム体表面に付着する。したがって、組成の変動による耐酸化性の低下などハニカム体本来の性能が損なわれるのが防止される。

【0013】このようにする手段としては、例えばプレートに設けられた貫通孔により連通する方法、プレートと外筒の一端面との間に形成された隙間により連通する方法などがある。後者の場合には、例えばプレートの外筒の一端面に対向する表面に溝を設ける方法、外筒の一端面に凹凸を設け凸部でプレートを支持する方法などがある。また別のハニカム体をプレートとして用いることもできる。

【0014】なおプレートによる外筒の内部と外部との連通の程度は、熱処理条件や熱処理前にハニカム体に生 40成している金属酸化物被膜の量などにより決定されるが、蒸発によるハニカム体の金属成分の不足をできるだけ低減するためには、例えばプレートに設けられた貫通孔の開口面積をハニカム体の断面積の10%以下とし、蒸発金属の外部への放出をできるだけ少なくすることが好ましい。

【0015】このプレートとしては熱処理時の条件で変形などの障害が生じないものであればその材質には制限がなく、金属、セラミックスなどが用いられる。例えばハニカム体と同様の材質の金属から形成されたプレート

を用いることも好ましい。このようにすればプレートからもハニカム体と同じ金属種が蒸発するので、ハニカム体から外部へ逃げた金属の不足分を補充することが可能となる。

【0016】請求項2に記載のメタル担体の製造方法では、熱処理時の初期には外筒の内部と外部との連通を許容し、その後被接合体の少なくとも一端面をプレートで覆って外筒の内部と外部とを非連通として熱処理される。したがって熱処理時の初期の排気時にハニカム体内部の空気が排気され、熱処理時には外筒内部には空気が存在しないので、ハニカム体の酸化が生じず拡散接合強度が向上する。そして熱処理時には被接合体の一端面はプレートで覆われているため、蒸発した金属が外部へ逃げるのが確実に防止され、組成変動によるハニカム体の性能低下を確実に防止することができる。

【0017】このようにするには、熱処理炉内でプレートを着脱可能に構成することで行うことができる。しかし機械的な可動部分を設けることは装置が大がかりとなるとともに耐熱性も考慮しなければならない。そこでハニカム体又は外筒より熱膨張係数が小さい治具でプレートを支持することが有効な手段である。この場合、熱処理前にはプレートは治具に支持されてハニカム体との間に隙間が生じた状態とし、熱処理時にはハニカム体又は外筒の方が治具より大きく膨張して前記隙間を消失させるように構成する。このようにすれば、熱処理前の排気時にハニカム体内を排気することができる。そして熱処理時にはハニカム体が密閉状態となるので、蒸発した金属がハニカム体外へ逃げるのが確実に防止できる。

## [0018]

30 【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1)図1に本実施例の製造方法を示す。先ず、Fe-Cr-Al系合金からなり板厚0.05mmの平板と、この平板から形成された波板とを重ねてロール状に巻回し、外径100mm、長さ120mmのハニカム体1を形成する。

【0019】また別に、板厚1~2mmのフェライト系ステンレス板から円筒状に形成された、内径100mm、長さ125mmの外筒2を用意する。そしてこの外筒2にハニカム体1を挿入して被接合体12を構成し、被接合体12の一端面を基台3表面に当接させた状態で直立させ、外筒2の他端面に板厚3mmのオーステナイト系ステンレス鋼板よりなり中央に直径3mmの貫通孔40をもつプレート4を載置する。

【0020】その状態で基台3を含む全体を炉内に入れ、先ず炉内から排気して真空状態とする。その後、排気を継続しながら昇温し、真空度6.67×10<sup>-2</sup>Pa(5×10<sup>-4</sup>Torr)以下にて1300℃で1時間保持する熱処理を行うことにより拡散接合を行い、最後に50 炉内を冷却して処理を終了する。このとき、熱処理前の

30

40

炉内の排気時には、ハニカム体1内の空気は貫通孔40から強制的に排気され、ハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1には、残存する空気による酸化が生じない。またハニカム体1から金属が蒸発する応力により、ハニカム1表面に形成されていた酸化物皮膜が破壊されて剥離する。これらの作用により、ハニカム体1表面に酸化物皮膜がほとんど無い状態で熱処理されるため、拡散接合が促進され接合強度が向上する。

【0021】さらに、貫通孔40の開口面積はハニカム体1の端面面積の約1/1000ときわめて小さい。したがってハニカム体1から蒸発する金属は、プレート4で遮られることにより大部分がハニカム体1内に残り、蒸発する金属が大幅に抑制されるため、貫通孔40から炉内に逃げる量は僅かである。そして冷却時には、蒸発した金属の一部が再びハニカム体1に付着する。したがってハニカム体1の組成変動は僅かとなり、組成変動による耐酸化性の低下などが生じない。

【0022】(実施例2)図2に他の実施例の製造方法を示す。本実施例はプレート4の材質及び形状が異なること以外は実施例1と同様である。すなわちプレート4は板厚5mmのアルミナから形成され、貫通孔40をもたず外筒2と接触する一表面に複数の放射状の溝41が設けられている。この溝41は深さ0.5mm、幅4mmの形状で、それぞれ外筒2の外側から内側に跨るように設けられ、放射状に均等に20個設けられている。

【0023】本実施例では、熱処理前の炉内の排気時には、ハニカム体1内の空気は構41から強制的に排気され、ハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1内に残存する空気による酸化が生じない。またハニカム体1から金属が蒸発する応力により、ハニカム体1表面に形成されていた酸化物皮膜が破壊されて剥離する。これらの作用により、ハニカム体1表面に酸化物皮膜がほとんど無い状態で熱処理されるため、拡散接合が促進され接合強度が向上する。

【0024】さらに、外筒2の内周側に開口する溝41の開口面積の合計は、ハニカム体1の端面面積の約1/200ときわめて小さい。したがってハニカム体1から蒸発する金属は、プレート4で遮られることにより大部分がハニカム体1内に残り、蒸発する金属が大幅に抑制されるため溝41から炉内に逃げる量は僅かである。そして冷却時には、蒸発した金属の一部が再びハニカム体1に付着する。したがってハニカム体1の組成変動は僅かとなり、組成変動による耐酸化性の低下などが生じない。

【0025】(実施例3)図3にさらに他の実施例の製造方法を示す。本実施例はプレート4の材質及び形状が異なること、及び外筒2の形状が異なること以外は実施例1と同様である。すなわちプレート4は板厚5mmの 50

窒化ケイ素から形成され、貫通孔40をもたない平板形状である。また外筒2のプレート4と接する端面には、深さ1.5mm、幅5mmの凹部20が円周方向に均等に10個設けられている。

【0026】本実施例では、熱処理前の炉内の排気時には、ハニカム体1内の空気は凹部20から強制的に排気され、ハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1内に残存する空気による酸化が生じない。またハニカム体1から金属が蒸発する応力により、ハニカム1表面に形成されていた酸化物皮膜が破壊されて剥離する。これらの作用により、ハニカム体1表面に酸化物皮膜がほとんど生じない状態で熱処理されるため、拡散接合が促進され接合強度が向上する。

【0027】さらに、外筒2の内周側に開口する凹部20の開口面積の合計は、ハニカム体1の端面面積の約1/100と小さい。したがってハニカム体1から蒸発する金属は、プレート4で遮られることにより大部分がハニカム体1内に残り蒸発する金属が大幅に抑制されるため、凹部20から炉内に逃げる量は僅かである。そして冷却時には、蒸発した金属の一部が再びハニカム体1に付着する。したがってハニカム体1の組成変動は僅かとなり、組成変動による耐酸化性の低下などが生じない。【0028】(実施例4)図4にさらに他の実施例の製

造方法に用いた外筒2を示す。本実施例はプレート4の材質及び形状が異なること、及び外筒2の形状が異なること以外は実施例3と同様である。すなわちプレート4は板厚5mmのアルミナから形成され、貫通孔40をもたない平板形状である。また外筒2は板材の端面を接合することにより筒状に形成されているが、その接合時に両端面を軸方向に僅かにずらして接合され、プレート4と接する端面にはその差が0.5mmの段差部21が形成されている。したがってプレート4がその端面に載置されると、プレート4と外筒2との間には、外筒2の周縁部に沿って最大0.5mmからゼロまで徐々に減少する隙間が形成される。

【0029】本実施例では、熱処理前の炉内の排気時には、ハニカム体1内の空気はプレート4と外筒2の間の隙間から強制的に排気され、ハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1内に残存する空気による酸化が生じない。またハニカム体1から金属が蒸発する応力により、ハニカム体1表面に形成されていた酸化物皮膜が破壊されて剥離する。これらの作用により、ハニカム体1表面に酸化物皮膜がほとんど生じない状態で熱処理されるため、拡散接合が促進され接合強度が向上する。

【0030】さらに、プレート4と外筒2の間の隙間の 開口面積は、ハニカム体1の端面面積の約1/200と きわめて小さい。したがってハニカム体1から蒸発する 金属は、プレート4で遮られることにより大部分がハニ

20

カム体1内に残り蒸発する金属が大幅に抑制されるため、隙間から炉内に逃げる量は僅かである。そして冷却時には蒸発した金属の一部が再びハニカム体1に付着する。したがってハニカム体1の組成変動は僅かとなり、組成変動による耐酸化性の低下などが生じない。

【0031】なお、この実施例では段差部21を外筒2の片側端面に設けられている場合について説明したが、 関口面積(連通)を多くしたい場合には外筒の両端面に 段差部を設けることが望ましい。

(実施例5)図5及び図6に本実施例の製造方法を示す。本実施例は外筒2の外側に支柱5を立て、支柱5で板厚5mmのアルミナ製プレート4を支持するようにしたこと以外は実施例1と同様である。

【0032】支柱5は例えば窒化ケイ素など、外筒2より熱膨張係数が小さい材料から形成される。そして本実施例では、室温においては支柱5の高さが外筒2の高さより高いが、1300℃では外筒2が大きく膨張して支柱5の高さを僅かに越えるように、外筒2と支柱5の寸法が設計されている。本実施例では、図5に示すように、熱処理前の炉内の排気時にはプレート4は支柱5に支持され、プレート4と外筒2との間には間隔約1mmの隙間22が生じている。したがってハニカム体1内の空気は隙間22から強制的に排気され、ハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1内に残存する空気による酸化が生じず、接合強度が向上する。

【0033】そして昇温により高温となると、外筒2の 上下方向の膨張量が支柱5を上回り、図6に示すように 外筒2の高さが支柱5の高さを越える。したがってプレート4は支柱5による支持を離れて外筒2の一端面に載 30 図である。 置される。これによりハニカム体1は密閉状態となり、 蒸発した金属が外筒2の外へ逃げることがないので、組 成変動による耐酸化性の低下などが確実に防止される。

【0034】(実施例6)図7にさらに別の実施例の製造方法を示す。本実施例では、実施例1と同様のハニカム体1及び外筒2よりなる被接合体12を3組同軸的に積み重ね、その最上段の外筒2の上端面に別の蓋ハニカム体6を載置した状態で熱処理している。蓋ハニカム体6はハニカム体1と同材質であるが、その平板及び波板の板厚は0.5mmとハニカム体1の10倍となっている。またハニカムセル数は、ハニカム体1の2倍となっている。

【0035】本実施例では、蓋ハニカム体6が実施例1 のプレート4の機能をもち、その狭小なハニカムセルが 貫通孔10の機能を果たして、排気時に3組のハニカム 体1内の空気は蓋ハニカム体6のハニカムセルを通じて 排気され、3組のハニカム体1内も炉内と同様の真空度となった状態で熱処理される。したがってハニカム体1内に残存する空気による酸化が生じず、接合強度が向上する。

【0036】一方、熱処理時には、炉内への解放側となる蓋ハニカム体6から多量の金属が蒸発するため、蓋ハニカム体6のハニカムセル内にはその金属蒸気が充満する。したがって3組のハニカム体1から発生した金属蒸気が蓋ハニカム体6のハニカムセルを通って炉内へ逃げるのが抑制され、組成変動による耐酸化性の低下などが防止される。そして蓋ハニカム体6は、板厚が厚いので繰り返し使用の耐久性に優れている。

## [0037]

【発明の効果】すなわち本発明のメタル担体の製造方法によれば、高い接合強度が得られ、かつ組成変動による耐酸化性の低下などハニカム体の性能低下を防止することができる。また蒸発した金属が炉内に逃げるのを防止できるので、低排気能力の真空ポンプを用いても炉内雰囲気の汚染が防止でき、さらに炉壁への金属の付着量も低減できるので、設備や維持管理に要するコストの大幅な低減を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における被接合体の炉内への 配置状態の断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例における被接合体の炉内への配置状態の断面図である。

【図3】本発明の第3の実施例における被接合体の炉内への配置状態の断面図である。

【図4】本発明の第4の実施例に用いた外筒の要部斜視
の 図である

【図5】本発明の第5の実施例における被接合体の炉内への配置状態の断面図である。

【図6】本発明の第5の実施例における被接合体の熱処 理時の炉内での状態の断面図である。

【図7】本発明の第6の実施例における被接合体の炉内への配置状態の断面図である。

2:外筒

3:基

## 【符号の説明】 1:ハニカム体

台		
4:プレート	5: 支柱	6 : 蓋
ハニカム体		
12:被接合体	20:凹部	21:
段差部		
22:隙間	40:貫通孔	41:
建		

